

**PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER****Publication number:** JP8283330**Publication date:** 1996-10-29**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI;  
ISHIKAWA KYO; TSUBOI AKIO**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** C08F2/06; C08F2/04; C08F4/60; C08F4/69; C08F6/06;  
C08F6/08; C08F10/00; C08F2/04; C08F4/00; C08F6/00;  
C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F2/06; C08F6/06;  
C08F6/08; C08F10/00**- European:****Application number:** JP19950092602 19950418**Priority number(s):** JP19950092602 19950418[Report a data error here](#)**Abstract of JP8283330**

**PURPOSE:** To obtain an improved process for producing a low  $\alpha$ -olefin polymer in the presence of a chromium catalyst, the process having been improved so that a by-product polymer and the catalyst component can be efficiently removed, enabling the polymer to be produced industrially advantageously. **CONSTITUTION:** A low polymn. of an  $\alpha$ -olefin is conducted in a solvent in the presence of a catalyst system at least comprising a chromium compd., at least one compd. selected from among an amine, an amide, and an imide, and an alkylaluminum compd. Then, after the catalyst component is removed from the reaction soln. while keeping the soln. at such a temp. as not to cause the precipitation of a by-product polymer, the soln. is condensed by distillation, thus separating the by-product polymer together with high-boiling components.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283330

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 8 F	4/69	MFG	C 0 8 F	4/69	MFG
	2/06	MAW		2/06	MAW
	6/06	MFL		6/06	MFL
	6/08	MFM		6/08	MFM
	10/00			10/00	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)					

(21)出願番号 特願平7-92602

(22)出願日 平成7年(1995)4月18日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 石川 嬌

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法であって、コンパクト化されたプロセスにより副生ポリマーと触媒成分を効率的に分離し得る様に改良された $\alpha$ -オレフィン低重合体の工業的に有利な製造方法を提供する。

【構成】 少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、反応液の温度を副生ポリマーが析出しない温度に維持したまま触媒成分を除去した後、蒸留分離操作において副生ポリマーを高沸点成分と共に濃縮分離する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、反応液の温度を副生ポリマーが析出しない温度に維持したまま触媒成分を除去した後、蒸留分離操作において副生ポリマーを高沸点成分と共に濃縮分離することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 触媒成分のモル比(a):(b):(c):(d)が1:0.1~10:1~100:0.1~20である請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンの低重合を行う請求項1~3の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 触媒成分の除去を、酸又はアルカリ水溶液での抽出分離により行う請求項1~4の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 蒸留分離操作において濃縮分離された副生ポリマー及び高沸点成分を、加熱蒸発器により高沸点成分と副生ポリマーとに分離する請求項1~5の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、 $\alpha$ -オレフィン低重合体が主として1-ヘキセンであり、反応後、反応液の温度を反応液中の副生ポリマーが析出しない温度に維持したまま脱エチレン及び触媒成分の除去を行った後、反応液を蒸留分離して副生ポリマーを高沸点成分と共に濃縮分離する請求項1~6の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機

アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVIB族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】 また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記の何れの方法によっても、ポリマーの副生は避けられず、特に、 $\alpha$ -オレフィン低重合体の工業的製造方法においては、副生ポリマーを如何にして分離するかが重要な課題である。本発明は、斯かる実情に鑑みなされたものであり、その目的は、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法であって、コンパクト化されたプロセスにより副生ポリマーを効率的に分離し得る様に改良された $\alpha$ -オレフィン低重合体の工業的に有利な製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の要旨は、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、反応液の温度を副生ポリマーが析出しない温度に維持したまま触媒成分を除去した後、蒸留分離操作において副生ポリマーを高沸点成分と共に濃縮分離することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、好ましい態様として、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0007】 本発明で使用するクロム化合物は、一般式CrX<sub>n</sub>で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なってもよい。クロムの価数は0~6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0008】有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、β-ジケトナート基、β-ケトカルボキシ基、β-ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラール基、シクロペンタジエニル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0009】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシ塩、β-ジケトナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)-t-ブトキシド、クロム(III)-アセチルアセトナート、クロム(III)-トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)-ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$  (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)-アセテート、クロム(III)-アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)-ベンゾエート、クロム(III)-ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0010】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0011】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0012】リン含有化合物としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサメチルホスホラストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0013】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0014】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_5$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

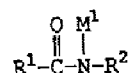
【0015】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大という問題をも回避することが出来る。

【0016】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-

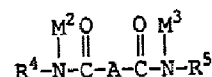
5

ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

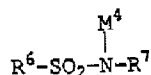
【0017】本発明で使用するアミドとしては、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドが挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIA族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。 \*



... (1)



... (2)



... (3)

【0021】一般式(1)中、 $\text{M}^1$  は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIA族から選ばれる金属元素であり、 $\text{R}^1$  は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、アシル基 $\text{CO}-\text{R}^3$  ( $\text{R}^3$  は $\text{R}^1$  と同じ定義であり、 $\text{R}^1$  と異なってもよい)を表し、 $\text{R}^1$  と $\text{R}^2$  は環を形成してもよい。

【0022】一般式(2)中、 $\text{M}^2$  及び $\text{M}^3$  は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIA族から選ばれる金属元素であり、 $\text{R}^4$  及び $\text{R}^5$  は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、 $\text{R}^4$  と $\text{R}^5$  は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでもよいアルキレン基を表す。

【0023】一般式(1)又は一般式(2)で表される酸アミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサナムド、スクシナムド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボンアミ

30

ド、ジ-2-テノイルアミン、 $\beta$ -ラクタム、 $\delta$ -ラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられ。イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシミド、スクシンイミド、フタルイミド、マレイミド、2, 4, 6-ピペリジントリオン、ペルヒドロアゼシン-2, 10-ジオン、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられる。

【0024】一般式(3)中、 $\text{M}^4$  は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIA族から選ばれる金属元素であり、 $\text{R}^6$  は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、 $\text{R}^7$  は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、 $\text{SO}_2-\text{R}^8$  基 ( $\text{R}^8$  は $\text{R}^6$  と同じ定義であり、 $\text{R}^6$  と異なってもよい)を表し、 $\text{R}^6$  と $\text{R}^7$  は環を形成してもよい。

【0025】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-

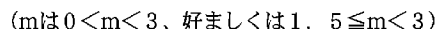
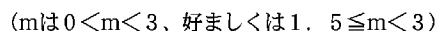
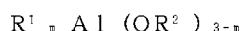
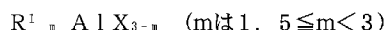
50

メチルトリフルオロメタンスルホンアミド、および、これらと周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢBまたはⅢA族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合物の中、一般式(1)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(1)中の $R^2$ がアシル基 $CO-R^3$ を表し、 $R^1$ と $R^3$ が環を形成しているイミド化合物が好まし\*



【0028】一般式(4)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0029】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(5)で示されるトリアルキル※



【0031】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0032】本発明において、ハロゲン含有化合物としては、周期律表のⅢA、ⅢB、ⅣA、ⅣB、ⅤA、ⅤB、ⅥB族の群から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好適に使用される。そして、ハロゲンとしては、塩素または臭素が好ましい。

【0033】上記のハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロシクロヘキサン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニ

\*い。

【0026】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(4)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0027】

【化2】

... (4)

※アルミニウム化合物、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式(8)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の $R^1$ 、Xおよび $R^2$ の定義は前記と同じである。

【0030】

【化3】

... (5)

... (6)

... (7)

... (8)

ウム等が挙げられる。

【0034】上記のハロゲン含有化合物の中、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、反応溶媒に可溶の化合物が好ましい。特に好ましいハロゲン含有化合物の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。なお、ハロゲン含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0035】本発明においては、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。斯かる特定の接触態様により、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0036】上記の特定の接触態様は、具体的には、

(1) 触媒成分(b)及び(c)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2) 触媒成分(a)及び(b)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3) 触媒成分(a)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4) 触媒成分(c)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(a)及び(b)を導入する方法、(5)  $\alpha$ -オレフィン及び各触媒成分(a)~(c)をそれぞれ同時かつ独立に反応系に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0037】また、ハロゲン含有化合物を使用する場合の上記の特定の接触態様としては、具体的には、(1)

触媒成分 (b) ~ (d) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分 (a) を導入する方法、(2) 触媒成分 (a)、(b) 及び (d) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分 (c) を導入する方法、(3) 触媒成分 (a) 及び (d) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (b) 及び (c) を導入する方法、(4) 触媒成分 (c) 及び (d) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (a) 及び (b) を導入する方法、(5) 触媒成分 (a) 及び (b) を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (c) 及び (d) を導入する方法、(6) 触媒成分 (b) 及び (c) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (a) 及び (d) を導入する方法、(7) 触媒成分 (c) を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (a)、(b) 及び (d) を導入する方法、(8) 触媒成分 (a) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (b) ~ (d) を導入する方法、(9)  $\alpha$ -オレフィン及び各触媒成分 (a) ~ (d) をそれぞれ同時かつ独立に反応系に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0038】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な  $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、上記の特定の態様は、触媒の調製の際に要求される好ましい態様であり、触媒が調製された後は無関係である。従って、反応系から回収された触媒は、上記の好ましい態様に反することなくリサイクルすることが出来る。

【0039】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に  $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0040】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物を接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0041】本発明において、原料  $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が 2 ~ 30 の置換または非置換の  $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料  $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好

適であり、エチレンからその三量体である 1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0042】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数 1 ~ 20 の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0043】また、反応溶媒として、反応原料の  $\alpha$ -オレフィンそれ自体または主原料以外の  $\alpha$ -オレフィンを使用することも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が 4 ~ 30 の  $\alpha$ -オレフィンが使用されるが、常温で液状の  $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。特に、反応溶媒としては、炭素数が 4 ~ 10 の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0044】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒 1 リットル当たり、通常  $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは  $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは  $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$  の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 50 mmol 以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、0.1 mol 以上とするのがよい。そして、上限は、通常  $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$  である。また、アミン、アミド又はイミドの各使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 0.001 mol 以上であり、好ましくは 0.005 ~ 1000 mol、更に好ましくは 0.01 ~ 100 mol の範囲とされる。また、ハロゲン含有化合物の使用量は、アミン、アミド又はイミドの使用量と同一の範囲とされる。

【0045】本発明においては、クロム化合物 (a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる 1 種以上の化合物 (b)、アルキルアルミニウム化合物 (c) 及びハロゲン含有化合物 (d) のモル比 (a) : (b) : (c) : (d) は 1 : 0.1 ~ 10 : 1 ~ 100 : 0.1 ~ 20 が好ましく、1 : 1 ~ 5 : 5 ~ 50 : 1 ~ 10 が特に好ましい。斯かる特定条件の結合により、 $\alpha$ -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキセンを 90% 以上 (全生成量に対する割合) の収率で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の 1-ヘキセンの含有量を 99% 以上に高めることが出来る。

【0046】反応温度は、通常 0 ~ 250℃、好ましくは 0 ~ 150℃、更に好ましくは 20 ~ 100℃である。一方、反応圧力は、常圧ないし 250 kg/cm<sup>2</sup>

の範囲から選択し得るが、通常は、 $100\text{ kg/cm}^2$ の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。また、水素の共存により、副生するポリマーの性状が付着性の少ない粉状となる効果も得られる。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1\sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0\sim 80\text{ kg/cm}^2$ の範囲とされる。

【0047】本発明においては、低重合反応終了後の反応生成液の温度を、副生ポリマーを濃縮分離する工程まで副生ポリマーが析出してこない温度、通常、 $80^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $80^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $100^\circ\text{C}$ から $150^\circ\text{C}$ に維持することが必要である。反応液中の副生ポリマーが析出すると、配管、弁などが閉塞する等のトラブルの原因となる。

【0048】本発明においては、通常、反応液は触媒成分の除去に先立って脱ガス槽に供給される。その際、反応液は上述したように反応液中の副生ポリマーが析出してこない温度に保持される。また、脱ガス処理された反応液は、副生ポリマーが析出してこない温度に維持したまま触媒成分の分離工程に供給される。触媒成分は、酸あるいはアルカリ水溶液にて抽出分離することが好ましい。

【0049】触媒成分の除去に使用される酸としては、硝酸、塩酸、硫酸が好適に使用され、アルカリとしては、苛性ソーダが好適に使用される。これらの酸またはアルカリは、通常、 $2\sim 20$ 重量%水溶液として使用される。触媒成分を含有する反応液と酸またはアルカリ水溶液との接触は、各種の抽出装置を使用して行うことが出来るが、攪拌槽と静置分離槽とを使用して行うのが好適である。そして、これらの組合わせは、1段であっても多段であってもよく、また、回分式または連続式の何れの抽出方式であってもよい。

【0050】上記の抽出にて容易に除去される触媒成分は、使用する抽剤（酸またはアルカリ水溶液）によって異なるが、主として、クロム化合物、金属アミド、アルキルアルミニウム化合物などの金属成分である。本発明においては、必要に応じ、攪拌槽を2槽使用し、酸水溶液とアルカリ水溶液の両者による抽出を行うことも出来る。

【0051】抽出条件としては、特に制限はないが、攪拌槽と静置分離槽を使用した場合、攪拌槽における油層：水層の比は、通常 $1:0.1\sim 10$ 、好ましくは $1:0.5\sim 5$ 、処理時間は、通常 $5\sim 120$ 分、好ましくは $30\sim 90$ 分とされる。

【0052】本発明の特徴は、反応液の温度を副生ポリマーが析出してこない温度に維持し副生ポリマーを反応液中に溶解させたまま、蒸留塔の汚染の原因となる触媒

成分を分離し、次いで蒸留分離工程を経て、その後副生ポリマーを濃縮して分離する点にある。副生ポリマーの分離除去は固液分離装置によって行うことも出来るが、その場合は、工程が複雑になるのみならず、析出したポリマーによる閉塞などのトラブルにより運転に支障を来す。これに対し、本発明の場合、副生ポリマーを溶解させ濃縮して分離するため、副生ポリマー用の固液分離装置を省略でき、しかも析出した副生ポリマーによる閉塞などのトラブルを防ぐことが出来る。

10 【0053】本発明において、触媒を分離除去した反応液は、通常蒸留分離によって精製される。例えば、 $\alpha$ -オレフィンがエチレンの場合、 $\alpha$ -オレフィン低重合体として1-ヘキセンが得られるが、この場合は、エチレンを分離する脱エチレン塔、次いで、1-ヘキセンを分離する脱ヘキセン塔及び溶媒を分離する脱溶媒塔により精製を行い、副生ポリエチレンは脱溶媒塔のボトムで濃縮して分離する。

【0054】エチレン蒸留塔は、通常、理論段数 $5\sim 30$ 、塔内圧力を大気圧以上、好ましくは大気圧以上、 $10\text{ Kg/cm}^2\text{ G}$ 以下、還流比を $0.1\sim 10$ 、好ましくは $0.3\sim 5$ の範囲で運転される。ヘキセン蒸留塔は、通常、理論段数 $5\sim 30$ 、塔内圧力を $5\text{ Kg/cm}^2\text{ G}$ 以下、好ましくは大気圧以下、還流比を $0.1\sim 10$ 、好ましくは $1\sim 5$ の範囲で運転される。脱溶媒塔、例えばヘプタン蒸留塔は、通常、理論段数 $5\sim 30$ 、塔内圧力を大気圧以下、好ましくは $500\text{ mHg}$ 以下、還流比を $0.1\sim 10$ 、好ましくは $1\sim 5$ の範囲で運転される。

【0055】脱溶媒塔において濃縮された副生ポリマー及び高沸点成分は、更に加熱蒸発器に供給し、高沸点成分と副生ポリマーとに分離してそれぞれ廃棄するのが好ましい。

【0056】上記の加熱蒸発器としては、従来公知の各種のものが使用し得る。例えば、薄膜式蒸発器、例えば、円筒内型の伝熱面に対して回転するかき取り羽根などを具えた薄膜式蒸発器などを使用し得る。しかしながら、プレート・フィン型加熱器を内蔵した蒸発器は、高密度に配置されたフィンによって高粘度流体を瞬時に加熱し、その中に含まれている揮発性物質を効率的に除去することが出来るので特に好適に使用し得る。斯かる構造の加熱蒸発器としては、例えば、三井造船（株）製の「ハイピスカスエバポレータ」（商品名）等が挙げられる。これらを使用した場合、内蔵されたプレート・フィン型加熱器で濃縮された副生ポリマーは、その下部から副生ポリマーの可塑性によって流れ落ちて来る。従って、適当に冷却した状態で切断して容易に回収することが出来る。

【0057】本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することが出来る。そして、公知の重合触媒を使用した重合反応によ



り、本発明の製造方法で得られた1-ヘキセンから有用な樹脂であるL-LDPEを製造することが出来る。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

完全混合槽型反応器、脱ガス槽、アルカリ洗浄槽、エチレン蒸留塔、ヘキセン蒸留塔、ヘプタン蒸留塔、蒸発器から成り、反応器と脱ガス槽との間には、脱ガスされたエチレンを反応器に循環する圧縮機を備えたプロセスに従って、エチレンの連続低重合反応を行った。なお、完全混合槽型反応器としては、2本の供給管を備えた2Lのオートクレーブを使用し、蒸発器としては、「ハイビスカスエバポレータ」（三井造船（株）製商品名）を使用した。また、エチレン蒸留塔の段数は15段、ヘキセン蒸留塔およびヘプタン蒸留塔の各段数は20段である。

【0059】完全混合槽型反応器の一方の供給管からエチレンと共にクロム(III)-2-エチルヘキサノエート

(Cr(2EHA)<sub>3</sub>)のn-ヘプタン溶液と1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン(TCE)のn-ヘプタン\*

表-1

反応器	80℃×35Kg/cm <sup>2</sup> G
脱ガス槽	100℃×5Kg/cm <sup>2</sup> G
アルカリ洗浄槽	100℃×3Kg/cm <sup>2</sup> G
エチレン蒸留塔	抽出液 5%NaOH水溶液 塔頂圧力5Kg/cm <sup>2</sup> G 遡流比(R/D)0.5
ヘキセン蒸留塔	塔頂圧力760mmHg 遡流比(R/D)3.0
ヘプタン蒸留塔	塔頂圧力760mmHg 遡流比(R/D)3.0
蒸発器	伝熱面積0.125m <sup>2</sup> ヒーター温度230℃ フラッシュドラム圧力100mmHg

\*溶液とを連続的に供給し、他方の供給管から2, 5-ジメチルピロール(DMP)のn-ヘプタン溶液とトリエチルアルミニウム(TEA)のn-ヘプタン溶液とを連続的に供給した。

【0060】反応器から連続的に抜き出された反応液は、100℃まで加熱され脱ガス槽に供給された。脱ガスされた反応液は、100℃の温度を維持したままアルカリ洗浄槽に供給され5%NaOH水溶液にて触媒成分を抽出除去した後、順次、エチレン蒸留塔、ヘキセン蒸留塔、ヘプタン蒸留塔にて処理された。

【0061】ヘプタン蒸留塔の塔底液は、蒸発器に供給されて濃縮された。蒸発器において、蒸発された高沸点成分は凝縮して回収され、濃縮された副生ポリエチレンは、冷却後に固形分として回収された。一方、脱ガス槽にて脱ガスされたエチレンは、圧縮機にて昇圧されて反応器に循環され、また、ヘプタン蒸留塔にて分離されたn-ヘプタンは、循環パイプを経て反応器に循環された。表-1に上記のプロセスにおける各ユニットの運転条件を示す。

【0062】

【表1】

【0063】

【表2】

表-2

	反応液 2611g/Hr (wt%)	7%洗浄槽液 2262g/Hr (wt%)	脱ヘキサン塔液 130g/Hr (wt%)	高沸点成分 130g/Hr (wt%)	蒸発器の固形分 0.20g/Hr (wt%)
Cr (2EHA)。	0.002	—	—	—	—
DMP	0.001	0.0017	0.029	0.029	—
TEA	0.009	—	—	—	—
TCE	0.004	0.0050	0.086	0.086	—
ヘキサン	30.9	35.80	—	—	—
エチレン	13.6	0.27	—	—	—
1-ヘキセン	50.4	58.20	—	—	—
高沸点成分	4.99	5.750	99.7	99.8	—
ポリエチレン	0.010	0.011	0.20	—	100

【0064】上記のプロセスにおける運転は、副生ポリマーを溶解させたまま操作を行なうために、ポリマーによる閉塞のトラブルもなく安定に行われた。また、蒸留塔の運転も触媒成分を分離除去した後に行われたため、触媒付着などのトラブルは起こらなかった。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法であって、コンパクト化されたプロセスにより副生ポリマーと触媒成分を効率的に分離し得る様に改良された $\alpha$ -オレフィン低重合体の工業的に有利な製造方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 坪井 明男

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島事業所内